

GELATINIZER FOR GEL-STATE ANODE FOR ALKALINE BATTERY

Patent number: JP1231272
Publication date: 1989-09-14
Inventor: SAKAKIBARA TOKU; TANAKA KENJI
Applicant: SANYO CHEMICAL IND LTD
Classification:
- **international:** *H01M4/62; H01M4/62; (IPC1-7): H01M4/62*
- **european:** H01M4/62B
Application number: JP19880054585 19880308
Priority number(s): JP19880054585 19880308

Report a data error here

Abstract of JP1231272

PURPOSE:To make it possible to eliminate spinnability, and to obtain high thickening in an alkaline electrolyte and the stable dispersibility of a powder- state anode active material by using the gelatinizer composed of a water absorptive resin having a sulfone group. **CONSTITUTION:**A water absorptive resin having a sulfone group is used as a gelatinizer. This, as it has a high dissociative high polymer electrolyte, causes the thickening in an alkaline electrolyte to become higher, the lowering of the thickening to be reduced even if a polyvalent metal ion exists, and the elapse stability of a gel to be improved. And the elapsed setting of a powder- state anode active material having a large specific gravity is small, a stable battery characteristic is given for a long time, and a battery having a long life is obtained. Moreover a filling workability into a battery is improved since spinnability is unshown with a bridge structure existed.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平1-231272

⑤ Int. Cl.⁴

H 01 M 4/62

識別記号

庁内整理番号

C-7239-5H

④ 公開 平成1年(1989)9月14日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ電池のゲル状陰極用ゲル化剤

⑰ 特 願 昭63-54585

⑱ 出 願 昭63(1988)3月8日

⑲ 発 明 者 梶 原 徳 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 田 中 健 治 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池のゲル状陰極用ゲル化剤

2. 特許請求の範囲

1. スルホン基を有する吸水性樹脂からなるアルカリ電池のゲル状陰極用ゲル化剤。

2. 該スルホン基を有する吸水性樹脂が、スルホン基を有するビニル単量体(A)、共重合性架橋剤(B)、および必要によりその他のアニオン性ビニル単量体(C)および／または非イオン性ビニル単量体(D)を重合してなり、アルカリ化合物で中和または部分中和されていてもよい吸水性樹脂である請求項1記載のゲル化剤。

3. 該スルホン基を有するビニル単量体(A)の含有量が、(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量に対し30%以上である請求項1または2記載のゲル化剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アルカリ電池のゲル状陰極用ゲル化剤に関する。

〔従来の技術〕

従来からアルカリ電池に使用されるゲル状陰極のゲル化剤として、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、架橋ポリアクリル酸ナトリウム、デンプン-アクリロニトリル共重合体ケン化物等のカルボキシル基からなる弱解離性の水溶性樹脂または架橋型の水膨潤性樹脂が用いられてきた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これらをゲル化剤として用いて粉末状の陰極活物質（たとえば亜鉛粉末）を分散した場合、初期においては曳糸性のほとんどない良好なゲル状態を保持しているが、時間の経過と共にアルカリ電解液中で分解を生じ、粘性が低下して粘着性を帯びた曳糸性の高いゲルとなる。加えてカルボキシメチルセルロースやポリアクリル酸ナトリウムなどの水溶性樹脂は粘度の温度による変化が比較的大きい。これらの結果、比重の大きな粉末状陰極活物質の分散安定性が損なわれて沈降を生じ、電池の内部抵抗の増加や放電性能が

低下するという問題点を生じる。

また上記のカルボキシル基を有する弱解離性のゲル化剤は、ゲル状陰極中に含まれる亜鉛などの陰極活物質に対してはイオン架橋により不溶化が進行し、経時的に増粘性が低下する。したがって、陰極活物質の長期分散安定性に劣るという問題点がある。

【問題点を解決するための手段】

本発明者らは、曳糸性がなく、アルカリ電解液中で高い増粘性を示し、亜鉛末などの粉末状陰極活物質の安定な分散性を有し、かつ長期間にわたって電池の内部抵抗と放電性能を良好に保持するアルカリ電池のゲル状陰極用ゲル化剤について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、スルホン基を有する吸水性樹脂からなるアルカリ電池のゲル状陰極用ゲル化剤である。

本発明において、スルホン基を有する吸水性樹脂としては、(1)スルホン基を有するビニル単量体(A)、共重合性架橋剤(B)および必要により非イオン性ビニル単量体(D)を重合してなり、アルカリ化

合物で中和または部分中和されていてもよい吸水性樹脂、(2)スルホン基を有するビニル単量体(A)、共重合性架橋剤(B)、カルボキシル基を有するビニル単量体(C)および必要により非イオン性ビニル単量体(C)を重合してなり、アルカリ化合物で中和または部分中和されていてもよい吸水性樹脂などが挙げられる。

スルホン基を有するビニル単量体(A)としては、例えば脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸〔ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸など〕、(メタ)アクリルスルホン酸〔(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピルなど〕、(メタ)アクリルアミドスルホン酸〔2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など〕などが挙げられる。

カルボキシル基を有するビニル単量体(C)としては、例えば不飽和モノまたはポリカルボン酸〔(メタ)アクリル酸(アクリル酸および/またはメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる。)、

クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など〕、それらの無水物〔無水マレイン酸など〕などが挙げられる。

これらスルホン基および/またはカルボキシル基を有するビニル単量体は水溶性塩として使用してもよい。これらの塩としては、アルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩)、アルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウムなどの塩)、アンモニウム塩およびアミン塩(メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩;トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など)およびこれらの二種以上が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ナトリウム塩およびカリウム塩である。

上記スルホン基および/またはカルボキシル基を有するビニル単量体は単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。

共重合性架橋剤(B)としては、(1)少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物および(2)1個の

重合性二重結合を有しかつスルホン基および/またはカルボキシル基と反応しうる基を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

(1)の化合物としては、例えばN,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ポリオール類〔エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなど〕のジ-またはトリ-(メタ)アクリル酸エステル、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、テトラアリロキシエタン、ジアリルフタレート、ジアリルアジバートなどが挙げられる。

(2)の化合物の例としては、スルホン基および/またはカルボキシル基と反応性の基たとえばヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、第四級アンモニウム塩基などを含有するエチレン性不飽和化合物があげられる。例えばヒドロキシル基含有不飽和化合物〔N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど〕、エポキシ基含有不飽和化合物〔グリシジル(メタ)アクリレートなど〕および第四級ア

ンモニウム塩基含有不飽和化合物〔(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物など〕などである。

共重合性架橋剤(B)のうちで好ましいものは(1)の化合物であり、とくに好ましいものはN,N-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびテトラアリロキシエタンである。

上記ビニル単量体および共重合性架橋剤とともに必要により非イオン性ビニル単量体(D)を併用することができ、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドンなどが挙げられる。

本発明の吸水性樹脂において、スルホン基を有するビニル単量体(A)の量は、要求される吸収性能、増粘性、ゲルの強度などの条件により種々変化するが、(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量に基づいて通常30%以上であり、好ましくは50%以上で

ある。(A)の量が30%未満の場合、アルカリ電解液中における増粘性およびその経時安定性が低下し、その結果陰極活物質の長期分散安定性も低下する。

必要により併用されるカルボキシル基を有するビニル単量体(C)の量は(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量に基づいて通常70%以下、好ましくは50%以下である。

本発明において共重合性架橋剤(B)の量は、(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量に対して通常0.01~10%、好ましくは0.1~5%である。共重合性架橋剤の量が0.01%未満では得られた樹脂はアルカリ電解液吸収時のゲル強度が小さくゾル状となり、曳糸性を示す。また陰極活物質の分散安定性にも劣る。一方10重量%を越えると逆にゲル強度が過大となり増粘性が低下する。

また必要により併用される非イオン性ビニル単量体(D)の量は(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量に基づいて通常30%以下、好ましくは10%以下である。

スルホン基を有するビニル単量体(A)、共重合性

架橋剤(B)および必要により併用されるカルボキシル基を有するビニル単量体(C)および/または非イオン性ビニル単量体(D)を重合する方法は従来から知られている方法でよく、たとえばこれらの水溶液または水分散液をラジカル重合開始剤を用いて重合する方法、有機溶媒を使用した逆相懸濁重合による方法および放射線、電子線、紫外線などを照射する通常の方法などが挙げられる。

本発明において、必要によりアルカリ化合物を添加して酸基を中和し、部分的にアルカリ塩基とすることができる。

アルカリ化合物としては、アルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど)、アルカリ金属炭酸塩(炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなど)、アミン化合物、アンモニウム化合物およびこれらの二種以上が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび重炭酸ナトリウムである。

中和度は通常スルホン酸基および/またはカル

ボン酸基の90モル%以下、好ましくは50~80モル%である。スルホン酸基および/またはカルボン酸基の中和度が90モル%を越えると得られた樹脂のPIIが高くなり人体の皮膚に対する安全性の点で問題となる。

該重合体中の官能基と反応しうる基を少なくとも2個有する化合物でさらに架橋せしめることにより、より高いゲル強度と増粘性を有し、粘度および陰極活物質の安定性により優れた樹脂を製造することができる。

この化合物としては、エポキシ基、水酸基、イソシアナート基、第4級アンモニウム基などのスルホン基および/またはカルボキシル基と反応性の基を少なくとも2個有する化合物およびイオン架橋を形成し得る多価金属化合物があげられる。

次いで重合体を通常の方法で乾燥、粉碎し、必要により希望の粒度に調整して本発明におけるゲル化剤とする。

該ゲル化剤の形状については特に制限はなく、粉粒状、フレーク状、繊維状などのいずれの形状

であってもよい。好ましいのは、粒度200ミクロン以下の微粉末状である。

本発明のゲル化剤を使用してゲル状陰極を作成し、アルカリ電池に適用する方法としては、(1)アルカリ電解液(たとえば30~40%の水酸化カリウム、水および必要により酸化亜鉛などから構成される)中にゲル化剤と粉末状亜鉛を同時または別々に添加して均一なゲル状物を作成し、これを電池内に充填してゲル状陰極とする方法、(2)あらかじめゲル化剤および粉末状亜鉛を電池内に添加しておき、その後アルカリ電解液を注入してゲル状陰極とする方法などが挙げられるが、必ずしも上記方法に限定されず、それぞれの電池に応じた通常の方法で適用される。

ゲル化剤の添加量は、アルカリ電解液とゲル化剤の合計重量に対し通常0.5~10%、好ましくは1~5%である。添加量が0.5%未満の場合、ゲル状陰極の粘性が不足し経時的に亜鉛末の沈降が生じるとともに漏液の危険性がある。加えて内部抵抗の経時変化が大きい。一方10%を越えた場合、高

粘度になりすぎ、気泡の抱き込みや電池内への充填作業性の低下および内部抵抗の増加を招く原因となる。

[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお実施例中の部は重量部である。

実施例 1

アクリル酸60部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸115部、N,N-メチレンビスアクリルアミド1部および水525部を閉鎖可能な密閉容器に仕込み、窒素雰囲気下で液温を10℃とした後、0.5%の過硫酸アンモニウム水溶液1部および0.5%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液1部を添加して重合させたところ発熱とともにゲル状となった。重合開始から8時間後に密閉反応容器を開き、生成したゲル状含水架橋重合体を取り出した。このゲル状含水架橋重合体を細断したのち、30%水酸化ナトリウム水溶液138部を加えて中和し、さらに均一に混練して重合体中の酸基の約75モル%をナトリウ

ム塩に変換した。

この中和されたゲルを150℃に加熱されたドラムドライヤーで乾燥した後、100メッシュ以下の粒度に粉砕して本発明のゲル化剤(a)を得た。

実施例 2

実施例1において、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸115部に代えてメタクリル酸スルホプロピル116部を使用する以外は全く同様の方法で本発明のゲル化剤(b)を得た。

実施例 3

実施例1において、アクリル酸60部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸115部、N,N-メチレンビスアクリルアミド1部および水525部に代えてアクリル酸30部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸201部、テトラアリロキシエタン0.8部および水693部を使用する以外は全く同様の方法で本発明のゲル化剤(c)を得た。

実施例 4

実施例3において、アクリル酸30部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸201部およ

び水693部に代えて2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸287部および水860部を使用する以外は全く同様の方法で本発明のゲル化剤(d)を得た。

<評価方法>

実施例1~4で得たゲル化剤(a)、(b)、(c)または(d)の第1表に示す量を40%水酸化カリウム水溶液に添加し混合して1kgのゲル状電解液を調製し、更にこのゲル状電解液に亜鉛粉末(平均粒径200ミクロン)1kgを加えて攪拌・均一混合してゲル状物を得た。このゲル状物を円筒容器(高さ100mm、直径50mm)内に密封して常温で2ヵ月間保存し、亜鉛粉末の沈降高さを測定した。

上記と同じゲル状物をアルカリマンガン電池のセパレーター内の中空部に充填して電池を組立て、直後および常温で2ヵ月間保存した後の電池の内部抵抗値(20℃で測定)を測定した。これらの結果を第1表に示す。

なお比較として、ゲル化剤としてカルボキシメチルセルロース(第一工業製薬(株)製、ファインガ

ムHCSS)を使用した場合、ポリアクリル酸ナトリウム(東亜合成(株)製、アロンA-20P)を使用した場合および架橋ポリアクリル酸ナトリウム系吸水性樹脂(製鉄化学工業(株)製、アクアキープ10SII)を使用した場合の評価結果を実施例5~7として第1表に併記した。

第1表

実施例	ゲル化剤 量(kg)	2ヵ月後の 亜鉛沈降高さ	内部抵抗(Ω)	
			直後	保存後
1	0.025	0 mm	0.05	0.07
2	0.025	1 mm	0.05	0.07
3	0.025	2 mm	0.05	0.07
4	0.025	0 mm	0.04	0.05
5	0.030	33 mm	0.10	0.18
6	0.030	24 mm	0.12	0.20
7	0.030	15 mm	0.09	0.16

[発明の効果]

本発明のアルカリ電池のゲル状陰極用ゲル化剤を使用することにより、次のような効果を奏する。

い。したがって長期間にわたり安定した電池特性を示し、長寿命の電池が得られる。

(3)ゲル状陰極状態で曳糸性がない。

本発明のゲル化剤は架橋構造を有していることから曳糸性を示さない。したがって電池内への充填作業性が良好である。

(4)粘度の温度による変化が少ない。

本発明のゲル化剤は架橋構造を有していることから、非架橋型のカルボキシメチルセルロースやポリアクリル酸ナトリウムのような水溶性樹脂に比べて粘度の温度による変化が少ない。したがって幅広い温度環境において安定した電池特性を発揮する。

(5)本発明のゲル化剤はアルカリ電解液を強力に長時間保持するため、乾燥による抵抗増が少ない。

(6)内部抵抗が小さく、且つその経時変化も少ない。

(7)長期間保存しても漏液がない。

以上の効果を奏することから本発明のゲル状陰極用ゲル化剤は、筒型アルカリマンガン電池のみならず、ボタン型のアルカリマンガン電池や酸化

(1)少量の添加で良好な増粘性とゲルの経時安定性を有する。

従来のカルボキシル基からなる水溶性樹脂または架橋型水膨潤性樹脂は弱解離性高分子電解質であるため、水酸化カリウムなどを多量に含有したアルカリ電解液中での増粘性に乏しく、且つ亜鉛などの多価金属イオンが存在すればイオン架橋により樹脂の不溶化が進行して更に増粘性が低下する。したがってゲルの経時安定性に劣る。

しかるに本発明におけるスルホン基を有する吸水性樹脂は強解離性高分子電解質であることからアルカリ電解液中での増粘性が高く、且つ多価金属イオンが存在しても増粘性の低下が少なく、ゲルの経時安定性に優れる。

(2)粉末状陰極活物質(たとえば亜鉛粉末)の良好な分散状態を長期間にわたって保持しうる。

上記のように、本発明のゲル化剤は陰極活物質を含有したアルカリ電解液に対する増粘性が高く、且つゲルの経時安定性にも優れることから、比重の大きな粉末状陰極活物質の経時的な沈降が少な

銀電池、水銀電池、ニッケル電池など、ゲル化剤を必要とする他の一次および二次アルカリ電池にも適用することができる。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

